Über das

Thioanisylphosphin

und

einige Derivate desselben.

Hugo Gröbe

Rostock
CARL HINSTORFFS BUCHDRUCKEREI
1899

Über das

Thioanisylphosphin

und

einige Derivate desselben.

Inaugural-Dissertation

der hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Hugo Gröbe

aus Jena.

ACAD.
LUGD.BAT.
GIESS.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1899.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis

Seinen lieben Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

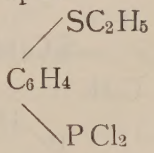
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552725_0099

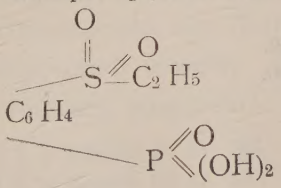
Einleitung.

In einen Äther des Thiophenols und zwar den Äthyläther wurde von Burgardt zuerst der Chlorphosphinrest unter Anwendung von geschwächtem Aluminiumchlorid eingeführt. Das Thiophenetylchlorphosphin



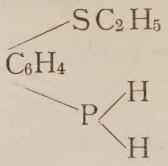
ist eine klare, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Mit Wasser setzt sich das reine Chlorphosphin unter Bildung von Salzsäure in die thiophenetylphosphinige Säure um, welche 2 Moleküle Krystallwasser gebunden enthält. Das Tetrachlorid, Oxydchlorid, die Phosphinsäure, das Diäthylphosphin entsprechen vollkommen den Verbindungen des Phenylchlorphosphins.

Das Schwefelatom der Thiophenetylphosphinsäure kann unter günstigen Bedingungen zu dem Sulfonrest oxydiert werden, ohne dass die Thiophenetylphosphinsäure hierbei gespalten wird; die Äthylphenylsulfonphosphinsäure:



bildet kleine weisse Krystalle. Vom Oxychlorid aus wurde das Thiophenetylphosphinsäureamid und Thiophenetylphosphinsäurehydrazid dargestellt; in beiden Verbindungen war an Stelle eines NH_2 bezgl. $C_6H_5NHNH_2$ Restes eine Hydroxylgruppe eingetreten.

Durch Destillation der thiophenetylphosphinigen Säure stellte Burgardt auch das Thiophenetylphosphin



dar, eine schneeweisse widerwärtig riechende Masse, welche sich an der Luft leicht zur phosphinigen Säure oxydiert.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis habe ich die entsprechende Anisylverbindung, das Thioanisylchlorphosphin dargestellt und näher untersucht.

Zur Gewinnung dieser Verbindung gebrauchte ich ebenfalls oxychloridhaltiges Aluminiumchlorid, weil, wie schon Kunz[1] bei der Darstellung des Anisylchlorphosphins gefunden hatte, das reine Präparat eine Abspaltung von Chlormethyl zur Folge hat und sich dabei das Phenol-O-chlorphosphin bildet.

---

[1]) Ann. 293, S. 249.

Experimenteller Teil.

Zunächst wurde das Thiophenol in grösserer Menge dargestellt; ich wählte hierzu die neue Methode von Leukart[1], nach welcher man Diazobenzolchlorid auf äthylxanthogensaures Kali einwirken lässt. Die Ausbeute war eine befriedigende, im Durchschnitt betrug sie die von Leukart angegebene Menge reinen bei 168° siedenden Thiophenols.

Um nun zu dem Methylthiophenol zu gelangen, wurde das von Beckmann[2] angegebene Verfahren angewandt, 3—4stündiges Erhitzen des Natriumphenylmercaptids mit der doppelten Menge Jodmethyl auf circa 120°.

Das Natriumsalz wurde durch Einwirkung von Natrium auf Thiophenol dargestellt; als Lösungsmittel wurde das bei ungefähr 140° siedende käufliche Xylol genommen und zwar aus dem Grunde, damit das noch nicht angegriffen, von einer Kruste umgebene Metall durch Schmelzen und Austreten aus der es umgebenden Hülle von neuem wieder in Reaktion treten konnte. Es musste daher eine über dem Schmelzpunkt des Natrium 95,6° siedende Flüssigkeit angewandt werden. Der Versuch wurde nun folgendermassen ausgeführt:

[1]) Journal f. p. Chemie [2] 41, 186.
[2]) Journal f. p. Chemie [2] 17, 457.

58 gr. Thiophenol wurden in ungefähr 350 gr. ganz wasserfreiem Xylol gelöst, dieser Lösung die berechnete Menge Natrium in grossen Würfelstücken hinzugegeben und darauf am Rückflusskühler unter Abschluss der feuchten Luft bis zur vollständigen Umsetzung zu dem Natriumsalz erhitzt.

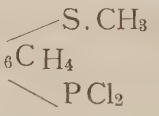
Der Versuch verlief ziemlich glatt; nach ungefähr 12stündigem Kochen hatte sich das Thiophenolnatrium als weisse dichte Masse am Boden des Kolbens abgesetzt.

20 gr. des erhaltenen Thiophenolnatriums wurden nun mit der doppelten Menge Jodmethyl im Einschliessrohr ungefähr 4 Stunden lang auf eine Temperatur von 120° erhitzt. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt; das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen und nach tüchtigem Ausschütteln durch Destillation unter Zusatz von Blei oder Quecksilber zur Bindung von etwas abgeschiedenen freien Jods, gereinigt. Dieses Verfahren im Einschlussrohr ist nur mit Zeitverlust möglich, da in jedem einzelnen Rohr nur geringe Mengen des Natriumsalzes verarbeitet werden konnten. Da mir im hiesigen Laboratorium ein Autoklav zur Verfügung stand, versuchte ich mit Hülfe dessen die Methylierung auszuführen. Es wurde diesmal eine grössere Menge und zwar 80 gr. des Natriumsalzes mit der doppelten Menge Jodmethyl in einer ganz dicht verschliessbaren Selterswasserflasche zusammengebracht und im Autoklaven 4 Stunden lang auf 120° unter 2 Atmosphären Druck erhitzt. Der Rückstand wurde

wie oben behandelt. Die Umsetzung war hier eine viel vollkommenere und dementsprechend auch die Ausbeute des Thioanisols eine bedeutend grössere im Verhältniss zu der im Einschliessrohr.

Ich erhielt so das Methylthiophenol als eine wasserhelle, bei 195° siedende Flüssigkeit.

Thioanisylchlorphosphin.



Um das Thioanisylchlorphosphin darzustellen, wurden 10 gr. Methylthiophenol mit 40 gr. Phosphortrichlorid und 8 gr. geschwächtem Aluminiumchlorid 12 Stunden lang am Rückflusskühler, welcher vor dem Eindringen feuchter Luft durch ein Chlorcalciumrohr geschützt war, gekocht; zuerst entwich heftig Salzsäuregas, das nach und nach verschwand. Die Lösung nahm anfangs eine grünliche Färbung an, die am Schluss der Reaktion in tiefes Dunkel überging. Der Kolbeninhalt wurde beim ersten Versuch mit trockenem, niedrig siedendem Petroläther ausgeschüttelt; beim zweiten Versuch mit demselben Äther am Rückflusskühler ausgekocht. Beide Male hinterblieb eine dunkelbraungefärbte, zähe harzige Masse, welche sich an den Gefässwänden festgesetzt hatte.

Der Petrolätherauszug war anfangs getrübt, jedoch farblos. Nach einigen Stunden Stehen war er vollständig klar. Die ätherische Lösung wurde

jetzt abgegossen und durch Destillation der Petroläther und das überschüssige Phosphorchlorür entfernt; der Rückstand, eine gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde alsdann bei vermindertem Druck in einer Kohlensäureatmosphäre destilliert. Anfangs ging eine geringe Menge von Phosphorchlorür über, hierauf bei 135° und ungefähr 30 mm Druck einige Tropfen Methylthiophenol; das Thermometer stieg darauf schnell bis auf 161° und jetzt destillierte bis 165° bei 20 mm Druck das Thioanisylchlorphosphin als hellgelbe, ölige Flüssigkeit über. Den Rückstand erhitzte ich weiter; nachdem noch einige Tropfen eines dicken, trüben Öles aufgefangen wurden, trat bei 181° Zersetzung ein. Die Ausbeute betrug ungefähr 5 gr. Thioanisylchlorphosphin aus 10 gr. Methylthiophenol. Bei der zweiten Darstellung des Chlorphosphins gebrauchte ich versuchsweise reines sublimiertes Aluminiumchlorid; die Ausbeute war keine so gute, wie bei Anwendung von geschwächtem Aluminiumchlorid, sie betrug aus 25 gr. Methylthiophenol nicht ganz 9 gr. des Chlorphosphins.

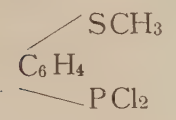
Zur Darstellung des Thiophenetylchlorphosphins wurde, wie schon oben angeführt, ebenfalls geschwächtes Aluminiumchlorid angewandt und damit eine bei weitem bessere Ausbeute erzielt, als mit Gebrauch des reinen Präparates.

Eine Chlorbestimmung
meines Chlorphosphins ergab folgende
Werte:

0,2991 gr. Substanz lieferten
0,3899 gr. Ag Cl =
0,0947 gr. Cl = 31,60 % Cl.

Berechnet: Gefunden:

für die Formel:

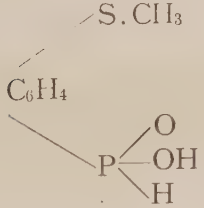


Cl = 31,55 % Cl = 31,60 %.

Das Thioanisylchlorphosphin ist eine gelbliche, ölige, lichtbrechende Flüssigkeit, die durch Abkühlung unter 0° bei nahe —6° erstarrt und bei + 13° schmilzt; ihr spec. Gew. beträgt 1,4590 bei 18°.

Das Chlorphosphin zieht begierig Feuchtigkeit aus der Luft an und wird deshalb am sichersten im zugeschmolzenen Rohre aufbewahrt.

Thioanisylphosphinige Säure.



Das reine Thioanisylchlorphosphin zersetzt sich mit Wasser unter bedeutender Wärmeentwicklung zu thioanisylphosphiniger Säure und Salzsäure. Die Thioanisylphosphinige Säure setzt sich als feste schneeweisse Masse zu Boden; ist das Chlorphosphin nicht rein, so scheidet sich eine gelblich gefärbte schmierige Masse ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser wurde die Säure in kleinen weissen Nädelchen erhalten,

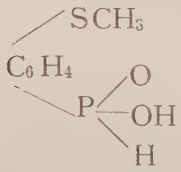
welche bei 99° schmelzen. Die Säure ist leicht löslich in heissem Alkohol und heissem Wasser.

Es wurden zunächst zwei Schwefelbestimmungen der thioanisylphosphinigen Säure vorgenommen; die erste Bestimmung wurde mit Brom, die zweite mittelst rauchender Salpetersäure im Einschliessrohr ausgeführt. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

1. 0,3201 gr. Substanz lieferten
   0,3240 gr. $BaSO_4 = 0{,}0444$ g. S =
   = 13,87 % S.

2. 0,2571 gr. Substanz lieferten
   0,2674 gr. $BaSO_4 = 0{,}0367$ g. S =
   = 14,27 % S.

Berechnet: Gefunden:
für die Formel:



S = 17,02 % S = 13,87 %, 14,27 %.

Darnach wurde also für die obige Formel zu wenig Schwefel gefunden.

Zur Bestimmung des Phosphorgehaltes der thioanisylphosphinigen Säure wurde die abgewogene Menge Substanz mit Kalk gemischt im Sauerstoffstrom erhitzt und die Phosphorsäure nach der Ab-

scheidung mit Ammoniummolybdat als Magnesium-pyrophosphat gewogen.

Ich erhielt folgende Resultate:

1. 0,2801 gr. angewandte Substanz lieferten
   0,1203 g. $Mg_2P_2O_7 = 0,0335$ g. P =
   = 11,96 % P.

2. 0,1620 g. Substanz lieferten
   0,0677 $Mg_2P_2O_7 = 0,0189$ g. P =
   = 11,66 % P.

Berechnet:	Gefunden:
16,48 %	1. 11,96 %, 2. 11,66 %.

Es zeigte sich somit auch hier in Bezug auf obige Formel ein viel zu geringer Phosphorgehalt.

Eine darauf ausgeführte Elementaranalyse ergab:

0,2140 gr. Substanz lieferte

0,2916 gr. CO_2 entsprechend 0,0795 gr. C oder 37,14 %.

und

0,1081 gr. H_2O entsprechend 0,0120 gr. H oder 5,60 % H.

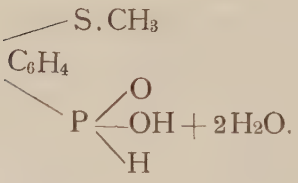
Berechnet:	Gefunden:
H = 4,78 %	5,60 %
C = 44,68 „	37,14 „.

Da die Analysen für Phosphor und Kohlenstoff zu niedrige Werte ergaben, musste man annehmen, dass die Säure Krystallwasser gebunden enthielt.

In der That ergab sich, dass die gefundenen Zahlen bei Annahme von 2 Mol. Krystallwasser mit der Formel übereinstimmten.

Berechnet:	Gefunden:

für die Formel:

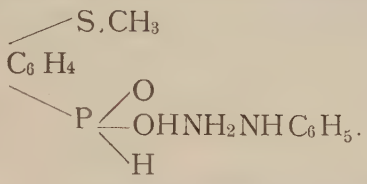


H. = 5,80 %	5,60 %
C. = 37,50 „	37,14 „
P. = 12,70 „	11,96 %. 11,66 %.
S. = 14,28 „	13,87 „. 14,27 „.

Um die zwei Moleküle Krystallwasser nachzuweisen, wurden 1,0304 g thioanisylphosphinige Säure längere Zeit im Exsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt und dann bei einer Temperatur von 90° 12 Stunden lang getrocknet; eine Wägung zeigte jedoch keinen Gewichtsverlust; bei einem nochmaligen Versuch, die Säure einer höheren Temperatur auszusetzen, trat Zersetzung ein. Das Wasser ist also in der Säure sehr fest gebunden.

Aus der Entstehungsweise, dem konstanten Schmelzpunkt und den ziemlich genau stimmenden Resultaten der Elementaranalyse kann man wohl mit Sicherheit annehmen, dass in der erhaltenen Verbindung in der That eine thioanisylphosphinige Säure mit 2 Mol. fest gebundenen Krystallwassers vorliegt. Durch die nachfolgend beschriebenen Salze wird dies bestätigt.

Phenylhydrazinsalz der thioanisylphosphinigen Säure.



Zu der in heissem Wasser gelösten thioanisylphosphonigen Säure wurde die berechnete Menge Phenylhydrazin gegeben und bis zur Lösung des letzteren erwärmt; das Filtrat liess beim Erkalten das Salz auskrystallisieren, welches mit Äther abgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert wurde.

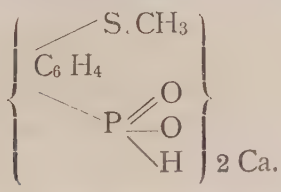
Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,2066 gr. Substanz lieferten bei einem Barometerstande von 763 mm und einer Temperatur von 23° 17,56 ccm. feuchten Stickstoff entsprechend 0,0187 gr. N = 9,60 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,45 %	N = 9,60 %.

Das Phenylhydrazinsalz bildet gelblich gefärbte, glänzende Blätter, die in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich sind.

Thioanisylphosphinigsaures Calcium.



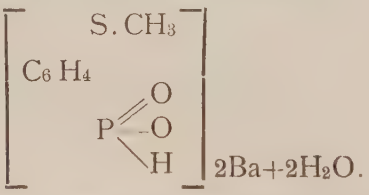
Zu der Lösung der phosphinigen Säure wurde vorsichtig Ammoniak gegeben, die neutrale Lösung

des Ammoniumsalzes mit Calciumchloridlösung versetzt und der dadurch erzeugte Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das Calciumsalz der thioanisylphosphinigen Säure ist ein weisses Pulver, welches in kaltem sowie heissem Wasser schwer löslich ist

0,1935 gr. Substanz gaben
0,0263 g CaO = 0,0187 g Ca =
= 9,66 % Ca.

Berechnet:	Gefunden:
Ca = 9,61 %	Ca = 9,66 %.

Thioanisylphosphinigsaures Barium.

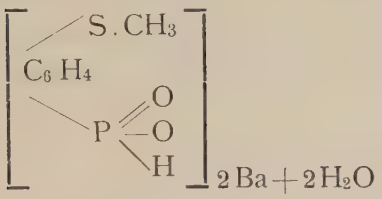


Zur Darstellung des Bariumsalzes wurde die phosphinige Säure in heissem Barytwasser gelöst, der überschüssige Ätzbaryt durch längeres Einleiten von Kohlensäure gefällt, nach dem Aufkochen von Bariumcarbonat abfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbade langsam eingedampft: es blieben dann kleine glänzende weisse Blättchen zurück, die mehrere Male mit kaltem Wasser abgewaschen wurden.

Eine Bariumbestimmung ergab folgende Werte:
0,5670 gr. Substanz lieferten
0,2392. $BaSO_4$ = 0,1406 Ba =
= 24,79 % Ba.

Berechnet: Gefunden:

für die Formel:



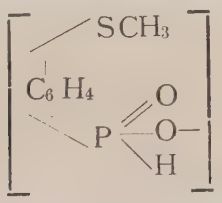
$2\,Ba + 2\,H_2O$

Ba = 25,04 % Ba = 24,79 %.

Zur Krystallwasserbestimmung wurden 0,3125 g. des lufttrocknen Salzes im Trockenschrank höheren Temperaturen ausgesetzt; bei ungefähr 125° verlor das Salz 0,0101 gr.; bei 150° 0,0130 gr.; bei 180° 0,0170 gr.; bei 215° 0,0199 gr. Wasser; die bei 230° und 240° vorgenommenen Wägungen ergaben konstante Resultate. Das Bariumsalz hatte somit das erste Molekül Krystallwasser bei einer Temperatur von 125°, das zweite Molekül bei ungefähr 220° abgegeben.

Das Bariumsalz bildet weisse, glänzende in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen.

Thioanisylphosphinigsaures Kupfer.



2 Cu.

Es wurde aus dem neutralen Ammoniumsalz der Säure mit Kupfersulfat, welches längere Zeit

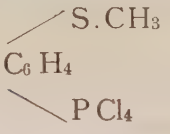
mit Kupfercarbonat gekocht worden war, gefällt; der entstandene Niederschlag hatte nach dem Abwaschen mit heissem Wasser und Trocknen seine weisse Farbe verloren und eine blaugrünliche Färbung angenommen.

0,1976 gr. Substanz lieferten

0,0354 gr. CuO = 0,0282 Cu =
= 14,27 %.

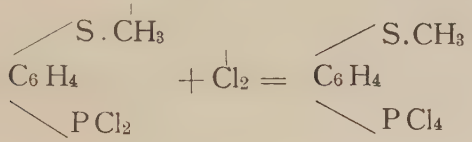
Berechnet:	Gefunden:
Cu = 14,4 %	Cu = 14,27 %.

Thioanisylphosphintetrachlorid.



Zur Darstellung des Tetrachlorids wurde getrocknetes Chlorgas in die abgewogene Menge des Chlorphosphins geleitet; die Reaktion wurde durch verschiedene Wägungen unterbrochen, welche als Nachweis der aufgenommenen Menge Chlorgases dienen sollten. Anfangs nahm die Flüssigkeit eine gelbliche Färbung an; nach zehn Minuten langem Einleiten erstarrte dieselbe zu einem gelben Krystallbrei. Da die Reaktion mit bedeutender Wärmeentwicklung verbunden war, musste während des ganzen Vorganges gut gekühlt werden.

Die Darstellung des Tetrachlorides erfolgte nach folgender Gleichung:



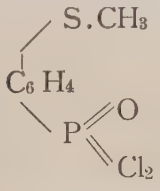
Das Tetrachlorid bildet eine gelbe Krystallmasse, die an der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und schnell zu einer gelben Flüssigkeit zerfliesst.

Eine schnell ausgeführte Schmelzpunktbestimmung ergab einen bei ungefähr 52° liegenden Schmelzpunkt.

Eine Chlorbestimmung auszuführen war nicht möglich wegen der energischen Anziehung von Feuchtigkeit.

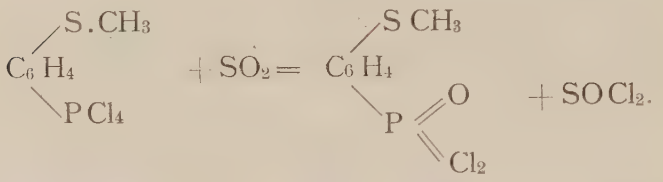
Das Thioanisylphosphintetrachlorid ist in Äther löslich; beim raschen Verdunsten der Lösung im Exsikkator krystallisiert es in kleinen hellgelben Nadeln aus.

Thioanisyloxychlorphosphin.



Durch Einleiten von einem Strom getrockneter schwefliger Säure setzt sich das Tetrachlorid zu

dem Oxychlorid unter Bildung von Thionylchlorid nach folgender Gleichung um:



Es wurde während der Reaktion gut gekühlt, da eine starke Wärmeentwicklung vor sich ging. Nachdem das Thionylchlorid bei 78° zum grössten Teil abdestilliert war, wurde das zurückgebliebene Öl der fraktionierten Destillation unterworfen. Anfangs gingen noch Spuren von Thionylchlorid über, darauf stieg das Thermometer schnell auf 188° und jetzt wurde das Oxychlorid bei einem Druck von 15 mm als gelbgefärbte, ölige Flüssigkeit aufgefangen. Bei 192° trat nach weiterem Erhitzen Zersetzung ein: zurück blieb eine schwarze, verkohlte Masse. Das Oxychlorid ging bei einer nochmaligen Destillation unter demselben Druck bei 189° glatt über.

Eine Chlorbestimmung ergab folgende Resultate:

0,2244 gr. Substanz lieferten

$$0{,}2687\ \mathrm{Ag\,Cl} = 0{,}0664\ \mathrm{Cl} =$$
$$= 29{,}59\ \%.$$

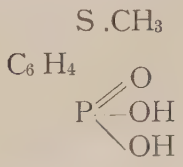
Berechnet:	Gefunden:
Cl = 29,46 %	Cl = 29,59 %.

Das Thioanisylphosphinoxychlorid bildet ein dickes, bräunlich gelb gefärbtes Öl, das bei gewöhn-

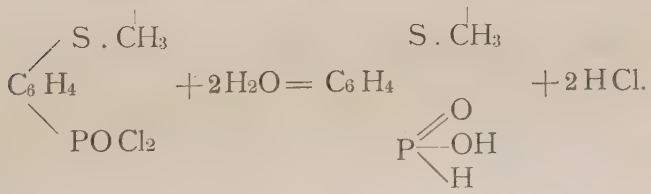
licher Temperatur allmählich zu langen Nadeln erstarrt, die bei 34° schmelzen und in wasserfreiem Äther unzersetzt löslich sind.

Das Oxychlorid hat ein spec. Gew. 1,4329 bei 14°.

Thionanisylphosphinsäure.



Das Thioanisylphosphinoxychlorid setzt sich mit Wasser langsam zu der Thioanisylphosphinsäure um. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Beim Erhitzen ging die Reaktion unter starker Salzsäureentwicklung schnell vor sich. Zur Erhaltung der vollkommen reinen Säure war die Anwendung ganz reinen Oxychlorids notwendig.

Nach mehrhaligen Umkrystallisieren aus heissem Wasser bildet die Phosphinsäure schneeweisse, glänzende Blättchen, welche den Schmelzpunkt 188° zeigten.

Eine Elementaranalyse lieferte folgende Werte:

0,2134 gr. Substanz ergaben 0,0846 gr. H_2O und 0,3209 gr. CO_2, entsprechend 0,0094 gr. H und 0,0875 gr. C oder 4,40 % H und 41,00 % C.

Berechnet:	Gefunden:
H = 4,41 %	H = 4,40 %
C = 41,17 %	C = 41,00 %.

Die Schwefelbestimmung wurde durch Erhitzen der Substanz mit einer Mischung von 1 Teil chlorsaurem Kali und 6 Teilen Soda im Glasrohr ausgeführt. Dieselbe ergab:

0,2103 gr. Substanz lieferten

0,2380 gr. $BaSO_4$ = 0,0326 gr. S =
= 15,50 %.

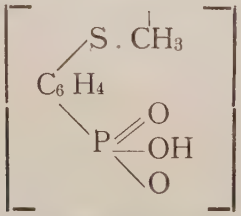
Berechnet:	Gefunden:
S = 15,68 %	S = 15,50 %.

Bei einer Phosphorbestimmung lieferten

0,1994 gr. Substanz 0,1082 gr. $Mg_2P_2O_7$ = 0,0302 P = 15,14 %.

Berechnet:	Gefunden:
P = 15,19 %	P = 15,14 %.

Baryumsalz der Thioanisylphosphinsäure.



Zur Darstellung des Baryumsalzes wurde die Phosphinsäure mit Ammoniak versetzt; das über-

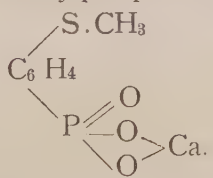
schüssige Ammoniak durch Kochen verjagt und hierauf Baryumchloridlösung zugefügt. Der entstandene weisse Niederschlag wurde alsdann mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet.

Bei einer Baryumbestimmung erhielt ich aus 0,1588 gr. Substanz 0,0676 gr. $BaSO_4$ = 0,0397 gr. Ba = 25 %.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 25,20 %	Ba = 25,00 %.

Nach dem Kochen der ammoniakalischen Lösung zeigte dieselbe wiederum saure Reaktion; es war somit das neutrale Ammoniumsalz in das saure Salz übergegangen, infolgedessen sich auch das saure Baryumsalz gebildet hatte.

Neutrales thioanisylphosphinsaures Calcium.

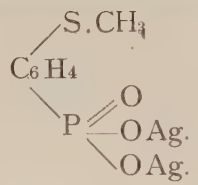


Die ammoniakalische Lösung meiner Phosphinsäure wurde mit Calciumchloridlösung versetzt; es schied sich ein weisser, voluminöser Niederschlag ab, der nach mehrmaligem Waschen mit Wasser getrocknet wurde.

Bei einer Calciumbestimmung lieferten 0,1978 gr. Substanz 0,0452 Ca O = 0,0322 Ca = 16,32 %.

Berechnet:	Gefunden:
Ca = 16,52 %	Ca = 16,32 %.

Neutrales thioanisylphosphinsaures Silber.



Diese Verbindung bildet sich analog der Calciumverbindung durch Eintragen von Silbernitratlösung in die Lösung des Ammoniumsalzes der Phosphinsäure; ich erhielt einen weissen, sich sehr schnell bräunenden Niederschlag.

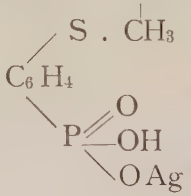
Es war sehr schwer zur Analyse ganz reines neutrales Silbersalz anzuwenden, da das Präparat nach dem Waschen, bevor man es unter Lichtabschluss trocknen konnte, durch das Sonnenlicht sofort zersetzt wurde,

0,2001 gr. Substanz lieferten

0,0916 gr. Ag Cl = 0,0689 Ag =
= 34,43 %.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 34,74 %	Ag = 34,43 %.

Saures thioanisylphosphinsaures Silber.



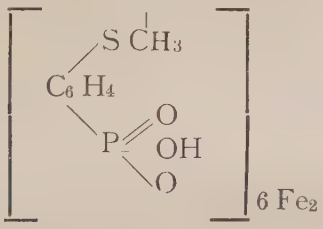
Das saure Silbersalz wurde aus der konzentrierten Lösung der Phosphinsäure mittels Silbernitratlösung gefällt.

Der entstandene weisse Niederschlag ergab nach dem Waschen und schnellem Trocknen auf einem Tonteller unter Lichtabschluss kleine Blätter von bräunlicher Farbe.

Aus 0,2881 gr. Substanz erhielt ich 0,1967 gr. Ag Cl = 0,1481 gr. Ag = 51,44 %.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 51,6 %	Ag = 51,44 %.

Thioanisylphosphinsaures Eisen.



Zu der heissen Lösung der Phosphinsäure wurde tropfenweise verdünnte Eisenchloridlösung gegeben; es entstand sofort ein voluminöser, gelber Niederschlag, welcher nach dem Abwaschen mit heissem Wasser und Trocknen ein in conc. Salzsäure leicht lösliches, gelbes Pulver darstellte.

0,1983 gr. Substanz lieferten

0,0233 gr. Fe_2O_3 = 0,0163 gr. Fe =

= 8,21 %.

Berechnet:	Gefunden:
Fe = 8,42 %	Fe = 8,21 %.

Thioanisylamidophosphinsäure.

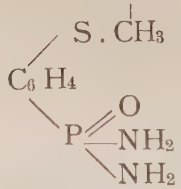
Zur Darstellung dieser Verbindung wurde vom Oxychlorid ausgegangen und zwar liess ich dasselbe in wässrige Ammoniaklösung langsam eintröpfeln, worauf sich gelblichweisse Flocken zu Boden setzten: der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und aus heissem Wasser umkrystalliesiert.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,2064 gr. angewandte Substanz lieferten bei 19° und 767 mm. Barometerstand 12,7 ccm. feuchten Stickstoff = 0,01473 gr. N =

= 7,1 %.

Berechnet für die die Formel:

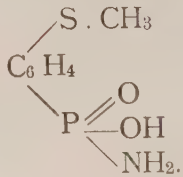


N = 13,8 %

Gefunden:

N = 7,1 %.

Es zeigte der Körper somit nur den halben Stickstoffgehalt, wie das neutrale Amid; demnach musste ich es mit einer Verbindung zu thun haben, die nur eine NH_2 Gruppe gebunden enthielt und vielleicht diese Zusammensetzung besass:



Die gefundenen Prozente entsprechen auch vollkommen dieser Molekularformel.

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,89 %	N = 7,1 %.

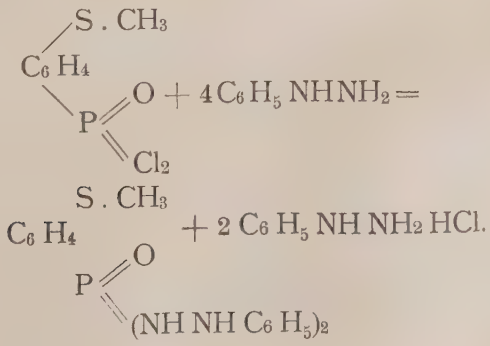
Die Bildung dieses Körpers ist jedenfalls auf eine teilweise Umsetzung des zuerst gebildeten neutralen Amids zurückzuführen, verursacht durch das öftere Umkrystallisieren; die Lösung zeigte auch deutlich saure Reaktion.

Die Thioanisylamidophosphinsäure stellt ein gelblich weisses Pulver dar, welches in Alkohol und heissem Wasser löslich ist und den Schmelzpunkt 151° zeigt.

Thioanisylphosphinsäurephenylhydrazid.

In das in wasserfreiem Äther gelöste Oxychlorid wurden 4 Moleküle Phenylhydrazin durch einen Scheidetrichter eingetragen.

Die Umsetzung konnte nach der Gleichung erfolgen:



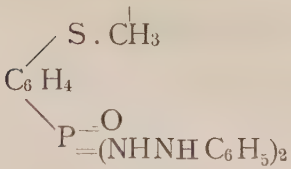
Der sich am Boden absetzende weisse Niederschlag wurde vom Äther getrennt und zur Entfernung des gebildeten salzsauren Phenylhydrazins mit Wasser behandelt; das zurückgebliebene Hydrazid wurde aus Alkohol umkrystallisiert und als gelblichweisses Pulver erhalten, welches bei 163° zu einer gelben Flüssigkeit zerfloss.

I. 0,2300 gr. Substanz gaben bei 22° und 762 mm Barometerstand 16,4 ccm feuchten Stickstoff = 0,0186 gr. N = 8 % N.

II. 0,1980 gr. Substanz lieferten bei 21° und 752 mm Barometerstand 17,1 ccm feuchten Stickstoff = 0,01925 gr N = 9,6 % N.

Berechnet: Gefunden:

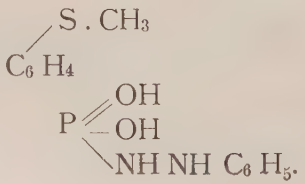
für die Formel:



$N = 14{,}5\ \%$ I. N . 8 %

II. N = 9,6 %

Es ist hier also entsprechend der Wirkung des Amoniaks ebenfalls eine Verbindung entstanden, in welcher an Stelle eines stickstoffhaltigen Restes eine Hydroxylgruppe getreten ist, wie folgende Formel zeigt:



Der gefundene Stickstoff stimmt auch hiermit überein.

Berechnet:	Gefunden:
$N = 9{,}5\ \%$	$N = 8\ \%\ 9{,}6\ \%$.

Analog dem Thioanisylphosphinoxychlorid reagierte auch das schon früher dargestellte Thiophenethylphosphinoxychlorid bei der Darstellung des Amids und Hydrazids, indem nur eine NH_2 bezgl. $C_6H_5NHNH_2$ Gruppe eingetreten war.

Thioanisylphosphindipiperidid.

Das Chlorphosphin wurde in wasserfreiem Äther gelöst und zu dieser Lösung die berechnete Menge Piperidin, gleichfalls mit Äther gemischt, tropfenweise zugegeben. Das Ganze wurde einige Zeit zur vollständigen Umsetzung bei Seite gestellt.

Die Reaktion verlief nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}S.CH_3\\PCl_2\end{cases} + 4\,C_5H_{10}NH = C_6H_4\begin{cases}S.CH_3\\P(C_5H_{10}N)_2\end{cases} + 2\,C_5H_{10}NH.HCl$$

Nachdem das gebildete salzsaure Piperidin von der ätherischen Lösung abfiltriert worden war, wurde letztere im Exsikkator über Schwefelsäure längere Zeit aufbewahrt; es hinterblieb eine farblose, schmierige Masse, die trotz mehrfacher Versuche

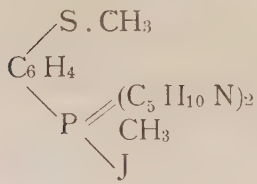
nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Bei Einwirkung von Jodmethyl erhielt ich schon durch wenig Reiben mit einem Glasstab kleine weisse Flocken und nach einigen Stunden war der Inhalt des Schälchens fest geworden.

Die Phosphoniumbase bildet nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol lange, farblose Nadeln, welche bei 47° schmelzen.

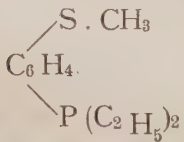
Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,2323 gr. angewandte Substanz gaben bei 24° und 758 mm Barometerstand 13,1 ccm feuchten Stickstoff

$$= 0{,}s146 \text{ gr. } N = 6{,}28\ \%\ N.$$

Berechet:	Gefunden:
für die Formel: 	
$N = 6{,}04\ \%$	$N = 6{,}28\ \%$.

Thioanisyldiäthylphosphin.



Zur Darstellung der Diäthylverbindung ging ich wiederum vom Chlorphosphin aus und verfuhr folgendermassen:

Vollkommen wasserfreier Äther wurde in einem Kolben gebracht und letzterer völlig mit getrockneter Kohlensäure gefüllt; hierzu gab ich etwas mehr als die berechnete Menge Zinkäthyl. In diese Lösung liess ich jetzt das mit wasserfreiem Äther gemischte Chlorphosphin durch einen Scheidetrichter eintröpfeln. Der Kolben wurde, da die Reaktion mit Wärmeentwicklung verbunden war, mit einem Rückflusskühler versehen. Nach der Umsetzung hatte sich an den Wänden ein weisser Niederschlag angesetzt, der jedenfalls von Zersetzung des überschüssigen Zinkäthyls herrührte. Nachdem ich das Ganze 12 Stunden bei Seite gestellt, war der Äther, welcher anfangs eine starke Trübung zeigte, vollständig klar geworden und am Boden des Kolbens hatte sich eine dicke, ölige Flüssigkeit angesammelt.

Der Äther wurde nun abdestilliert; der Rückstand unter fortwährenden Einleiten von Wasserstoff zunächst mit Wasser, darauf mit Natronlauge zersetzt und von letzterer noch soviel hinangefügt, bis sich der gebildete weisse Niederschlag wieder gelöst hatte. Das Diäthylphosphin schied sich hierbei an der Oberfläche als gelbgefärbtes Öl ab, und wurde der Lösung durch Ausschütteln mit Äther entzogen.

Nach 12stündigem Stehen über geschmolzenen kohlensaurem Kali wurde der Äther entfernt und der Rückstand der fraktionierten Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen. Bei 20 mm Manometerstand ging das Diäthylphosphin bei 180° als klare, lichtbrechende Flüssigkeit über.

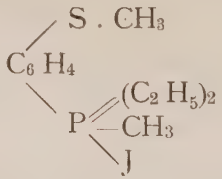
Die Diäthylverbindung besitzt einen lange anhaftenden eigentümlichen Geruch und ist vom spec. Gew. 1,06 bei 25°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

0,2145 gr. angewandte Substanz lieferten 0,1541 gr. H_2O und 0,4881 gr. CO_2, entsprechend 0,0171 gr. H und 0,1328 C oder 7,97 % H und 62,05 % C.

Berechnet:	Gefunden:
H = 8,01 %	H = 7,97 %
C = 62,26 „	C = 62,05 „

Thioanisyldiäthylmethylphosphoniumjodid.



Zu der ätherischen Lösung das Diäthylphosphins wurde etwas mehr als das berechnete Quantum Jodmethyl gegeben; es schied sich sofort ein dicker, schneeweisser Krystallbrei ab, welcher zur Beseitigung des überschüssigen Jodmethyls mehrere Male mit Äther abgewaschen und sodann getrocknet wurde.

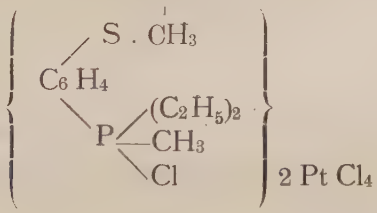
Die Jodbestimmung ergab:

Aus 0,2138 gr. Substanz erhielt ich 0,1415 gr. Ag J = 0,0763 gr. J = 35,68 % J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 35,78 %	J = 35,67 %.

Das Thioanisyldiäthylmethylphosphoniumjodid bildet aus Alkohol langsam umkrystallisiert farblose, rhombische Krystalle, die bei 74° schmelzen; in Äther ist die Verbindung unlöslich.

Platindoppelsalz des Thioanisyldiäthylmethylphosphoniumchlorids.



Das Jodid wurde mit frisch gefälltem Silberoxyd gekocht, das Jodsilber und überschüssige Silberoxyd abfiltriert und die gebildete Base durch Zusatz von Salzsäure in das Chlorid übergeführt. Nachdem ich letzteres auf dem Wasserbade etwas eingeengt hatte, fügte ich Platinchloridlösung zu. Beim langsamen Verdunsten im Exssikkator schieden sich kleine hellgelbe Nadeln aus, die durch mehrmaliges Abwaschen mit Alkohol vom überschüssigen Platinchlorid befreit, darauf aus stark verdünnter Salzsäure umkrystallisiert wurden.

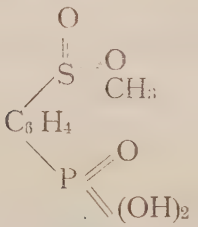
Die Analyse ergab:

0,1665 gr. des Salzes lieferten 0,0376 gr. Platin, in Prozenten = 22,58 %.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 22,5 %	Pt = 22,58 %.

Das Platinsalz bildet kleine, gelbe Nadeln, welche in reinem Wasser sehr schwer, in salzsäurehaltigem leicht löslich sind; sie zeigten den Schmelzpunkt 137°.

Methylphenylsulfonphosphinsäure.



Man kann in der Thioanisylphosphinsäure den Schwefel zu Sulfon oxydieren, doch ist die Ausbeute nur sehr gering.

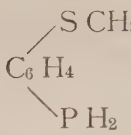
Der Versuch wurde in neutraler Lösung ausgeführt. Es wurde die Hälfte der abgewogenen Säure mit Kalilauge neutralisiert und hierzu nach und nach 5% Kaliumpermaganatlösung, dazwischen portionsweise der Rest der Säure gegeben. Es wurde jetzt erhitzt, bis die Flüssigkeit farblos geworden, der Braunstein abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und zur Trockne verdampft; der Rückstand wurde zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure noch verschiedene Male in Wasser gelöst und eingedampft, darauf mit absolutem

Alkohol solange ausgezogen, bis die wässrige Lösung keine Chlorreaktion mehr zeigte.

Ich erhielt so eine ganz geringe Menge eines weissen Körpers, welcher saure Reaktion aufwies und in welchem Schwefel und Phosphor nachgewiesen wurde.

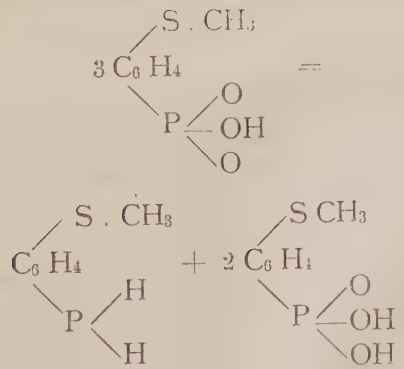
Die Oxydation wurde mehrere Male ausgeführt, doch war die Ausbeute stets eine so geringe, dass leider keine Elementaranalyse vorgenommen werden konnte.

Thioanisylphosphin.



Das Thioanisylphosphin wurde durch trockne Destillation der thiophenmethylphosphinigen Säure dargestellt.

Die Umsetzung verlief nach folgender Gleichung:



Die Destillation wurde im Vakuum unter Zutritt von Kohlensäure vorgenommen. Die Säure schmolz sofort, darauf ging das Phosphin bei 120° und 15 mm Druck als klare Flüssigkeit über, die zu einer gelblich gefärbten Krystallmasse erstarrte. Im Kolben blieb ein krystallinischer Körper zurück, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt der Phosphinsäure zeigte. Zur Reinigung wurde das Destillat mit rauchender Jodwasserstoffsäure übergossen, durch Glaswolle von der gebildeten schmierigen Masse befreit, darauf mit Wasser und Alkali bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt; das abgeschiedene Öl wurde mit Äther aufgenommen und darauf über geschmolzenen kohlensauren Kali mehrere Stunden getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 125° und 20 mm Druck ging das Phosphin glatt über, erstarrte aber wieder sofort zu einer weissen Krystallmasse.

Eine Elementaranalyse ergab:

0,1440 gr. Substanz lieferten 0,0811 gr. H_2O und 0,2856 gr. CO_2 entsprechend 0,0091 gr. H und 0,0778 gr. C, oder 6,3% H und 54% C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 53, 8 %	C = 54 %
H = 5,76 „	H = 6,3 „.

Das Thioanisylphosphin, welches weisse Krystalle bildet und von scharfen Geruch ist, oxydiert sich leicht an der Luft und geht unter Wärmeentwicklung in die phosphinige Säure über. Zur Erhaltung dieser Verbindung ist es deshalb notwendig, dieselbe im zugeschmolzenem Rohr aufzubewahren.

Vorliegende Arbeit ist von mir im Chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Michaelis für seine liebenswürdige Unterstützung während der Zeit meiner Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.